

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 111.566

Classification internationale



N° 1.528.472

08 g 22/00

**Composition polymérisable contenant un prépolymère de polyuréthane et un agent de polymérisation.**

Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 22 juin 1967, à 16<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 29 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 du 7 juin 1968.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 juin 1966, sous le n° 559.750, aux noms de MM. Donald Roland CARR et S. Edmund BERGER.)

La présente invention a pour objet des compositions de polyuréthanes ayant une « durée de pot » c'est-à-dire de conservation améliorée. Plus particulièrement l'invention a pour objet des compositions à base d'un prépolymère de polyuréthane, ainsi que leur procédé de fabrication contenant un agent d'allongement des chaînes, ces compositions pouvant être versées et « manipulées » c'est-à-dire utilisées d'une façon appropriée.

Les élastomères de polyuréthane peuvent être coulés ou moulés en des formes complexes pour produire par exemple des objets solides, des montages anti-vibrant, des hélices aspirantes et propulsantes, des manchons, des paliers, des amortisseurs de chocs, des engrenages, des courroies, des équipements de protection, des casques de protection et des masques à gaz. Le procédé général de préparation des élastomères de polyuréthane comporte la formation d'un prépolymère, obtenu par la co-réaction d'un polyol, par exemple un polyester portant des groupes hydroxy terminaux ou un glycol polyéther, avec un excès de polyisocyanate par rapport à la quantité stoechiométrique. Le polymère riche en isocyanate ainsi formé contenant des groupes isocyanates terminaux et de l'isocyanate à l'état libre est durci par réaction avec un agent polyfonctionnel de réticulation ou agent « d'allongement des chaînes », cet agent contenant de l'hydrogène actif, tel que l'eau, une diamine aromatique ou aliphatique ou un diol aliphatique ; un tel agent sera appelé par la suite « agent de durcissement ». Des ingrédients non réactifs tels que des charges, des colorants, des anti-oxydants peuvent être ajoutés au cours de ce stade au mélange, si on le désire.

Le stade de durcissement est effectué en mélangeant, de préférence de façon très complète, le prépolymère avec l'agent d'allongement des chaînes, habituellement à une température éle-

vée. Le mélange est ensuite versé dans des moules et durci par application de la chaleur et/ou de la pression, ou bien il est mastiqué sur des cylindres chauffants pour former des feuilles.

Dans la plupart des cas, le mélange de prépolymère et d'agent de durcissement demeure à l'état liquide, ce qui permet de le couler en un temps relativement court. On dit que la « durée de pot » de telles compositions est courte. Il est donc nécessaire de préparer de tels mélanges en de petites quantités. Cette façon d'opérer présente des inconvénients, elle est coûteuse et on ne peut l'effectuer à l'échelle industrielle. De plus, la courte durée de pot de ces compositions polymérisables rend souvent difficile et incomplet le remplissage des moules, surtout lorsqu'ils ont une forme compliquée, et on constate souvent des inclusions de gaz. Lorsque les compositions polymérisables sont maintenues au-dessus de 25° pendant un laps de temps important, comme c'est souvent le cas puisque les températures au-dessus de 25° sont généralement nécessaires pour effectuer la préparation satisfaisante à la fois du prépolymère et de l'élastomère polymérisé, il arrive souvent qu'ils ne restent pas suffisamment fluides pour être versés dans des moules, ce qui augmente encore la difficulté d'obtenir la production économique d'articles moulés.

La présente invention concerne des compositions de polyuréthanes durcissables ayant une durée de pot étendue et restant suffisamment fluides pour être versées dans des moules même lorsqu'on les maintient au-dessus de 25°C pendant une période prolongée. Les compositions selon l'invention comportent un mélange intime d'un prépolymère portant des terminaisons d'isocyanate dérivé du méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) et d'un agent de durcissement contenant au moins deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates, par exemple une arylène-

diamine, un glycol aliphatique ou un amino-alcool. On peut les maintenir à des températures supérieures à 25°C sans qu'ils perdent leur fluidité pendant des périodes nettement plus longues que les compositions durcissables préparées à partir des prépolymères de polyuréthane formés avec des polyisocyanates habituels tels que les toluène-diisocyanates.

Les compositions de polyuréthane durcissables de l'invention peuvent être préparées d'une façon connue. Selon un procédé de préparation préféré, on fait réagir un polyester-polyol formé à partir d'éthylène glycol, de propylène glycol, et d'acide adipique sur du méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate). Le prépolymère riche en isocyanate ainsi obtenu est mélangé avec une quantité d'un agent de durcissement tel que la 4,4'-méthylène-bis(2-chloroaniline), quantité qui est suffisante pour réagir avec 90 % des groupes isocyanates libres. On agite vigoureusement le mélange et on le verse dans un moule préchauffé. On peut déterminer la durée de pot du mélange en formant une dépression dans le mélange chaud à l'aide d'un outil de bois en forme de languette ou « dépresseur ». Lorsque le creux formé par le dépresseur ne disparaît pas, le mélange ne peut plus être versé et la durée de pot est considérée comme terminée. Le mélange versé dans le moule préchauffé peut être durci d'une manière connue, par exemple on peut le chauffer à 135°C sous une pression de 2,80 kg/cm<sup>2</sup> pendant 10 minutes et le soumettre ensuite à une post-cuisson de 3 heures à 130°C.

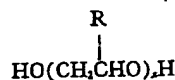
Après avoir été durcis de la manière habituelle, les élastomères présentent tous les qualités physiques habituellement excellentes des élastomères à base de polyuréthane, comme la résistance de rupture à la traction, la dureté, la résistance aux solvants et la résistance à l'abrasion.

Pour préparer ces polymères on utilise un excès d'isocyanate par rapport à la quantité stoechiométrique du polyol. De préférence cet excès doit être tel que l'on obtient dans le prépolymère au moins 3,0 % et dans certains cas particuliers de 5 à 7 % en poids de groupes isocyanate libres.

Le composant du type polyol utilisé pour préparer le prépolymère peut être soit un polyester de polyol (y compris un polyester-amine) ou un polyester de polyol. De préférence, le polyol est un composé linéaire portant des groupes hydroxy terminaux et pouvant produire deux fonctions de polyester-polyol, les polyesters de polyol linéaires étant spécialement préférés. De tels composés sont bien connus dans la technique et peuvent être préparés de façon connue par condensation d'un diacide ou d'un mélange de diacides sur un glycol ou un mélange de glycols. Des exemples typiques de diacides pouvant être utilisés dans la préparation de ces polyesters sont : les acides succinique, glutarique, adipique,

pimélique, subérique, azélaïque, sébacique et téréphthalique. Des glycols appropriés sont l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butylène-glycol, le tétraméthylène-glycol et l'hexaméthylène-glycol. On préfère utiliser les polyesters polyols dérivés de l'acide adipique et des mélanges d'éthylène- et de propylène-glycols. Il est souhaitable d'utiliser les polyesters polyols ayant un poids moléculaire au moins égal à 1 000, de préférence compris entre environ 1 500 et environ 2 500. Leur indice d'hydroxyle doit être compris entre environ 40 et environ 115 et leur indice d'acide doit être inférieur à 5.

Des polyéthers polyols typiques sont par exemple les éthers bien connus de polyalkylène-glycols ayant la formule supposée :



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, et x est un nombre entier, de façon que le poids moléculaire du glycol soit compris approximativement entre 500 et 2 500 et de préférence de 750 à 1 500. Des éthers de polyalkylène-polyols appropriés sont par exemple l'éther de polyéthylène-glycol, l'éther de propylène-glycol et l'éther de polybutadiène-glycol.

De tels polyéthers de glycols peuvent être obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un mélange d'oxyde d'alkylène, tel que l'oxyde d'éthylène mélangé à l'oxyde de propylène, avec un polyalcool, tel que l'éthylène glycol, en présence d'un catalyseur approprié, par exemple la triméthylamine ou l'hydroxyde de potassium. Plusieurs de ces polyéthers de glycols sont des produits industriels.

Pendant la formation de l'élastomère de polyuréthane, on fait réagir le prépolymère contenant des groupes isocyanate libres sur un agent d'allongement des chaînes par exemple une arylène-diamine, une alkylène-diamine, un glycol à poids moléculaire inférieur, ou un aminoalkanol. D'autres agents de durcissement sont par exemple l'eau et l'acide maléique. Ces derniers réactifs qui sont parfois désignés sous l'appellation spécifique de « durcisseur » réagissent probablement selon un mécanisme de réticulation. Les arylène-diamines sont en général les agents les plus réactifs, c'est-à-dire qu'elles réagissent plus rapidement tandis que les alkylène-glycols sont probablement les agents les moins réactifs. Les arylène-diamines constituent une classe préférée parmi les agents d'allongement des chaînes. On peut citer comme exemples la 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline), la 4,4'-méthylène-bis-(2-bromoaniline), la 4,4'-méthylène-bis-(2-méthoxyaniline), la 4,4'-méthylène-bis-(2-éthylaniline), la 4,4'-méthylène-bis-(2-n-hexylaniline), la naphtalène-1,5-diamine, la 2,2'-dichlorobenzidine et la dianisidine.

La quantité d'agent de durcissement utilisée est généralement comprise entre 80 % et 100 %, par

exemple 90 % de la quantité théorique exigée, pour obtenir la réaction de tous les groupes isocyanato libres contenus dans le prépolymère. Le choix de l'agent durcisseur particulier ou du mélange d'agents de durcissement dépend en grande partie de l'ensemble des propriétés particulières que doit avoir le produit élastomère durci final. Ces critères font l'objet d'une description approfondie dans la littérature et sont bien connus des spécialistes.

Les exemples non limitatifs suivants sont indiqués à titre d'illustration de l'invention et les pourcentages sont indiqués en poids, sauf mention contraire, et les températures en °C.

*Exemple 1: Essai témoin.* — On prépare un polyester ayant un poids moléculaire moyen d'environ 2100, un indice d'hydroxyle d'environ 57 et un indice d'acide inférieur à 3, par précondensation de l'acide adipique sur un mélange de glycol contenant 80 moles % d'éthylène-glycol et 20 moles % de propylène-glycol. On chauffe jusqu'à 45-50°C 100 parties de ce polyester, et on ajoute 27,5 parties d'un mélange contenant 80 % de 2,4- et 20 % de 2,6-toluènediisocyanate. On chauffe le mélange à 80° pendant 3 heures. Le prépolymère ainsi formé contient 6,84 % de groupes NCO n'ayant pas réagi.

On chauffe à 110° 100 parties du prépolymère et on ajoute 19,55 parties de 4,4-méthylène-bis-(2-chloroaniline), représentant 90 % de la quantité théorique nécessaire à la réaction de tous les groupes NCO libres contenus dans le prépolymère. On agite vigoureusement le mélange pendant 15 à 25 secondes et on le verse dans un moule préchauffé à 130°. La durée de pot du mélange déterminée par l'essai à l'aide de la languette de bois est d'environ 47 secondes.

*Exemple 2.* — On chauffe jusqu'à une température de 78° à 80° et on maintient à cette température pendant 3 heures un mélange de 200 parties d'un polyester constitué par un adipate d'éthylène/propylène décrit dans l'exemple 1 ci-dessus, chauffé au préalable à 45-50° et de 83 parties de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate). On laisse refroidir le mélange par repos à la température ambiante pendant 16 heures. Le prépolymère formé contient 6,07 % de groupes NCO libres.

On chauffe à 110°, 70 parties de ce prépolymère et on ajoute 12,1 parties de 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) également chauffée à 130°. La durée de pot de ce mélange polymérisable, déterminée par le procédé de l'essai à la languette de bois, est de 20 minutes.

On constate donc qu'il est possible d'obtenir ainsi des compositions de polyuréthane présentant une durée de pot très grande.

## RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Le produit industriel nouveau que constitue une composition produisant des polyuréthanes durcissables ayant une durée de pot améliorée, comportant un mélange intime d'un prépolymère de polyuréthane riche en isocyanate obtenu par la réaction d'un polyol et du méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate) et un agent de durcissement contenant des groupes pouvant réagir avec les groupes d'isocyanate libres présents dans le prépolymère, cette composition pouvant en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Elle comporte une quantité de l'agent de durcissement suffisante pour réagir avec 80 % à 100 % des groupes d'isocyanates libres présents dans le prépolymère ;

2° Elle comporte comme polyol un produit obtenu par réaction de l'éthylène-glycol ou du propylène-glycol ou des deux sur l'acide adipique ;

3° Elle comporte un prépolymère de polyuréthane obtenu par la réaction d'un adipate de poly(éthylène/propylène) ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1500 et 2500 et un indice d'hydroxyle compris entre 40 et 115 sur un excès de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), par rapport à la quantité stoechiométrique ;

4° Elle comporte comme agent de polymérisation une arylène-diamine, de préférence la 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline).

B. Un procédé de préparation d'une composition produisant des polyuréthanes durcissables selon A, caractérisé par le fait qu'on fait réagir le polyol sur un excès de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), par rapport à la quantité stoechiométrique, pour former un prépolymère de polyuréthane riche en isocyanate, et qu'on mélange intimement par la suite ce prépolymère avec une quantité suffisante de l'agent de durcissement contenant des groupes capables de réagir sur les groupes isocyanato libres du prépolymère, de façon à obtenir la réaction de 80 à 90 % de ces groupes isocyanate, l'agent de durcissement et le prépolymère étant préchauffés séparément avant d'être intimement mélangés.

C. A titre de produits industriels nouveaux les articles moulés ou mis en forme fabriqués à partir des élastomères de polyuréthane préparés en utilisant une composition telle que visée sous A et selon le procédé mentionné sous B.

Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Alain CASALONGA